

1

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 3[1991]-198841

Int. Cl. <sup>5</sup> :	A 61 C    5/10 C 04 B    41/85
Sequence Nos. for Office Use:	7108-4C 8821-4G
Filing No.:	Hei 1[1989]-341575
Filing Date:	December 27, 1989
Publication Date:	August 30, 1991
No. of Claims:	3 (Total of 4 pages)
Examination Request:	Not filed

CERAMIC CROWN MANUFACTURING METHOD

Inventors:	Masaaki Takeshita Koransha Co. Ltd. 1664 Arita-machi, Nichimatsuura-gun, Saga-ken  Sumihiko Kurita 91-26 Oaza-Miyano, Yamauchi-cho, Kishima-gun, Saga-ken  Hiroaki Iwaishi Koransha Co. Ltd. 1664 Arita-machi, Nichimatsuura-gun, Saga-ken
Applicant:	Koransha Co. Ltd. 1664 Arita-machi, Nichimatsuura-gun, Saga-ken

[There are no amendments to this patent.]

### Claims

1. A ceramic crown manufacturing method characterized in that a ceramic porous body formed into a crown shape is impregnated with a solution of a heat decomposable metal salt, and after voids in said porous body are filled with a heat decomposed compound of said metal salt by heating, said porous body and said filler are integrally sintered and densified.
2. The manufacturing method described in Claim 1 wherein the ceramic forming the aforementioned porous body is zirconia, alumina, mullite, silica or titania.
3. The manufacturing method described in Claim 1 wherein the aforementioned heat decomposable metal salt is a Zr salt, Al salt, Y salt, Mg salt or Ca salt.

### Detailed explanation of the invention

#### Industrial application field

The present invention pertains to a manufacturing method for a ceramic crown that has a natural tooth-like appearance.

#### Prior art

In the past, metal materials and resin materials have been widely used as crown materials, but there are problems as follows.

Namely, in metal crowns, the metal color noticeably detracts from appearance, so the crowns cannot be for front teeth that are easy [to see]. They also have poor affinity with the gums, and there are problems with gingival discoloration and the like.

On the other hand, with resin crowns, the resistance to abrasion is inferior, and because of the low strength, they break easily due to chewing pressure when in use. In addition, there are problems such as that resin deterioration in the mouth occurs over the years and residual polymer materials added during resin crown manufacture have an adverse effect on the body.

As improvements, so-called baked porcelain crowns using a metal crown as the core and baking a porcelain material on top or crowns called metal bonded crowns are being used. However, the following problems still remain. Namely, disadvantages include that at the portion contacting the gums, the porcelain material on the metal core is thin, the metal color is visible through the gums, which results in a poor appearance, and compatibility with the gums is poor.

Very recently, with an increase in social consciousness concerning aesthetics, ceramic crowns have been developed and some are being put into use to solve all of the aforementioned problems. For example, there are mica crystalline glass ceramic crowns and apatite crystalline glass ceramic crowns.

However, the strength and toughness of the aforementioned class ceramic crowns is low, and they have the disadvantage of being easily broken when fitted or when chewing. In addition, in

order to overcome this, there are also disadvantages, e.g., the tooth resection must naturally be larger, and the applicable cases are limited.

To improve this, polycrystalline ceramic crowns that have high strength and high toughness have been considered, but there are fatal disadvantages in polycrystalline ceramic crowns. Namely, with polycrystalline ceramic, generally a powdered raw material is used as the starting material, and after molding by injection molding, casting or pressure molding, they are sintered. During this, although it varies depending on the particle size distribution and the characteristics of the ceramic powder, the sintering conditions and manufacturing method, a linear contraction of roughly 15-25% occurs from the original dimensions.

Namely, when a molded body made by copying the crown mold shape from an anchor tooth is sintered, contraction occurs, making fitting to the anchor tooth impossible.

As a method to improve this, in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 64[1989]-76848 "Ceramic Crown Manufacturing Method," there is described a means for producing in advance many types of ceramic crowns close to the size of anchor teeth, selecting them matched to the anchor teeth, and fusing portions not conforming dimensionally with glassy build-up and firing. The preparation of many types of ceramic crowns itself has problems, e.g., the cost becomes very high, it is complicated, and a glassy build-up process is included, and polycrystalline ceramic crowns of high strength and high toughness that can be manufactured in the workshop have not been developed.

#### Problems to be solved by the invention

The present invention was devised in consideration of the aforementioned problems with the objective of providing a polycrystalline ceramic crown manufacturing method that controls dimensional contraction during sintering, and furthermore, with which high-strength and high-toughness material characteristics are obtained.

#### Means to solve the problems

The present inventors conducted focused research concerning the aforementioned problems and as a result obtained new knowledge as follows.

(1) After impregnating a ceramic porous body formed into a crown shape with a solution of a heat decomposable metal salt and filling the voids in said porous body with a heat decomposed compound of said metal salt by heating, when said porous body and said filler are sintered integrally, a sintered body that is dense with no dimensional contraction and that has high strength and high toughness is obtained.

(2) The ceramic for forming the aforementioned porous body is preferably zirconia, alumina, mullite, or silica.

(3) The aforementioned heat decomposable compound is preferably a Zr salt, an Al salt, a Y salt, an Mg salt or a Ca salt.

The knowledge above was obtained.

The present invention was devised based on the knowledge above.

#### Operation

The best features of the present invention are the impregnating of a metal salt solution into a ceramic porous body and the filling with a heat decomposed compound of the metal salt, and a mechanism to deter dimensional contraction during sintering using that.

When no filling with a heat decomposed compound of metal salt is present after a ceramic porous body is impregnated with a metal salt solution, the ceramic porous body undergoes significant contraction with sintering.

By filling with a heat decomposed compound of a metal salt after a ceramic porous body is impregnated with a metal salt solution, voids in the ceramic porous body are reduced, so the contraction caused by sintering is extremely small.

The ceramic porous body of the present invention should preferably exhibit a white coloration from the aspect of aesthetics, and representative of such are zirconia, mullite, alumina and silica. For the heat decomposable metal salt of the present invention, it is preferable that the coloration after heat decomposition be close to white. Salts of metals that change to white oxides with oxidation, such as Zr salts, Al salts, Y salts, Mg salts, Ca salts and Si salts, are suitable. For example, zirconium oxychloride, zirconium carbonate, ammon, zirconium sulfate, zirconium nitrate, zirconium acetate, aluminum chloride, and yttrium chloride are representative of this.

The base material for the ceramic porous body, in addition to the aforementioned single compositions, could also be a complex composition of two or more ceramics, for example, a complex composition of zirconia and mullite or the like.

In addition, the heat decomposable metal salt could also be a mixture of multiple metal salts or only a single metal salt.

Prior to sintering, air holes in the porous body must be filled with a heat decomposed compound of the metal salt. For this purpose, the impregnation with the metal salt must be repeated multiple times.

In order to reduce the number of impregnations, it is preferable that the metal salt concentration be as high as possible.

Although varying according to the characteristics of the type of solution, the solution concentration is roughly 15-50%. In addition, for the number of impregnations, 5-15 times is a general gauge, and the degree of saturation filling can be ascertained by calculating the rate of increase in weight of the ceramic porous crown.

Concerning the heat decomposition temperature, a lower temperature is desirable in terms of practicality, and while it differs according to the metal salt, 400°C-1000°C is the general range.

The total rate of contraction of the ceramic crown of the present invention can be reduced to 2% by filling with a heat decomposed compound of a metal salt after impregnating with a solution of heat decomposable metal salt, and because void portions in the ceramic porous body are left behind as unconnected holes, the weight increase due to impregnation is checked to that extent. Although differing according to the particle shape of the ceramic porous material, the void rate, and wettability, approximately 85% of theoretical density seems to be the saturation point.

The remaining 2% contraction rate can be compensated for using expanding gypsum or resin in the process of copying during casting mold production by obtaining the tooth impression.

Concerning production of the crown, an anchor tooth model is obtained in crown production for casting, and the same processes can be used up to wax build-up. After this, [the crown] is fit after undergoing casting, impregnation, heat decomposition, sintering, glassy build-up, firing, and color firing to adjust the coloration.

#### Application examples

The present invention will be explained in detail using application examples.

##### Application Example 1

Ceramic porous body: zirconia ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  3 mol%)

Heat decomposable metal salt:      zirconium oxychloride  
   yttrium chloride

About 1.5-1.7 mm was removed around the entire periphery from a front tooth in a Japanese macaque with a dental grinding bar, and an anchor tooth was formed. Next, rubber for taking dental impressions was pressed onto the anchor tooth and an impression model was made. An expanding gypsum slurry was additionally poured into the impression and hardened, expanded 2.5%, and a gypsum anchor tooth model was obtained.

Wax was built up on the anchor tooth, a wax crown was produced, and the wax crown was removed from the anchor tooth. Here, the wax crown thickness differs depending on the location, but it is roughly 1.0-1.2 mm.

A casting opening made of the same type of wax was attached to one end of the wax crown, it was immersed in a slurry containing an inorganic powder and inorganic binder for a decaying casting mold, and while gradually heated, the wax was removed and a decaying casting mold was formed at 500°C.

The slurry composition for producing a ceramic porous body crown is as follows.

Zirconia powder:                      100 parts

H <sub>2</sub> O:	22.5
Ammonium polycarbonate:	0.5
Methylcellulose:	0.5

The composition above was wet mixed for 16 h with a ball mill, a slurry was produced, it was injected under pressure into the decaying casting mold, impression molding was performed, and after decay of the casting mold, the produced form was removed. The casting opening attached to the crown was cut off, and with calcining in an electric furnace at 800°C x 1 h, a ceramic porous body was obtained. It was satisfactory with no cracking or deformation seen in the ceramic porous body.

Separately from this, zirconium oxychloride and yttrium chloride to give an equivalent ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol ratio = 97/3 using heat decomposition were weighed out, distilled water was added, and an impregnating solution was produced. 100 g of this solution will produce 35 g of heat decomposed ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after sintering.

The aforementioned ceramic porous crown was immersed in the impregnating solution, and by completely replacing the air in the voids of the porous body with the impregnating solution by reducing the pressure, the porous body voids were impregnated with the solution at a high efficiency. This operation reached the saturation weight in 5 min.

The ceramic porous body was removed from the solution, excess solution adhered to the crown surface was promptly wiped off, it was rapidly heated (about 3 min) to 600°C with an electric heater, the metal salt solution was dried and heat decomposed, and the voids in the ceramic porous body were filled with heat decomposed compound. When the impregnation and heat decomposition operations were repeated, the rate of weight increase after heating decreased from about the 8<sup>th</sup> time, filling became impossible the 10<sup>th</sup> time, and the operations were ended.

When the crown was sintered at 1250°C x 1 h, it contracted 2.1% from the ceramic porous crown dimensions, no deformation or cracking was visible externally, and a satisfactory white dense body was obtained.

Incidentally, with no impregnation, when sintered at 1250°C x 1 h, a contraction rate of 9.8% was exhibited and [the crown] was still water absorbent.

When provisionally fit onto the anchor tooth gypsum model (regular non-expanding gypsum used), the impregnated ceramic crown matched perfectly. In the case of no impregnation, fitting was completely impossible. The impregnated ceramic crown was +0.40% with respect to the original dimensions, and conformity was extremely good. When a 40 x 40 x 4 mm sheet material was used, with manufacture under the same conditions, when impregnated, it demonstrated a flexural strength of 60.8 kg/mm<sup>2</sup> and a toughness of KIC = 6.7 MN/m<sup>3/2</sup> (average of 5 points). When not impregnated, with a flexural strength of 15 kg/mm<sup>2</sup> and KIC=2.2 MN/m<sup>3/2</sup>, the significant effect of using impregnation was recognized.

Incidentally, for a commercial mica polycrystalline glass ceramic, the flexural strength is around  $15 \text{ kg/mm}^2$  and the  $KIC = 1.5 \text{ MN/m}^{3/2}$ , so compared with this, the ceramic crown of the present invention also has higher strength and higher toughness.

Here, the ceramic crown was additionally fired at  $1000^\circ\text{C}$  with a glassy build-up on the anchor tooth, a color coating for adjusting coloration was fired on ( $950^\circ\text{C}$ ), and the crown was fit onto the front tooth of the Japanese macaque using dental cement. The fit was satisfactory with no hindrance to the chewing function when chewing or no damage seen.

### Application Example 2

Ceramic porous body: alumina

Heat decomposable metal salt:      Zirconium nitrate  
    Calcium chloride

About 1.5-1.8 mm was removed around the entire periphery from a molar in a Japanese macaque with a dental grinding bar, and an anchor tooth was formed. Next, rubber for taking dental impressions was pressed onto the anchor tooth, and an impression model was made. An expanding gypsum slurry was additionally poured into the impression and hardened, expanded 2.5%, and a gypsum anchor tooth model was obtained.

Wax was built up on the anchor tooth, a wax crown was produced, and the wax crown was removed from the anchor tooth. Here, the wax crown thickness differs depending on the location, but it is roughly 1.0-1.2 mm.

A casting opening made of the same type of wax was attached to one end of the wax crown, it was immersed in a slurry containing an inorganic powder and inorganic binder for a decaying casting mold, and while gradually heated, the wax was removed and a decaying casting mold was formed at  $500^\circ\text{C}$ .

The slurry composition for producing a ceramic porous body crown is as follows.

Alumina (average particle diameter $0.3 \mu\text{m}$ ):	100 parts
$\text{H}_2\text{O}$ :	20.5
Ammonium polycarbonate:	0.5
Acrylic binder:	1.0

The composition above was wet mixed for 16 h with a ball mill, a slurry was produced, it was injected under pressure into the decaying casting mold, impression molding was performed, and after decay of the casting mold, the produced form was removed. The casting opening attached to the crown was cut off, and with calcining in an electric furnace at  $800^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ , a ceramic porous body was obtained. It was satisfactory with no cracking or deformation seen in the ceramic porous body.

Separately from this, zirconium oxychloride and calcium chloride to give an equivalent  $\text{ZrO}_2/\text{CaO}$  mol ratio = 97/3 using heat decomposition were weighed out, distilled water was added, and an impregnating solution was produced. 100 g of this solution will produce 25 g of decomposed  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  after sintering.

The aforementioned ceramic porous crown was immersed in the impregnating solution, and by completely replacing the air in the voids of the porous body with the impregnating solution by reducing the pressure, the porous body voids were impregnated with the solution with high efficiency. This operation reached saturation weight in 5 min.

The ceramic porous body was removed from the solution, excess solution adhered to the crown surface was promptly wiped off, it was rapidly heated (about 3 min) to  $650^\circ\text{C}$  with an electric heater, the metal salt solution was dried and heat decomposed, and the voids in the ceramic porous body were filled with heat decomposed compound. When the impregnation and heat decomposition operations were repeated, the rate of weight increase after heating decreased from about the 10<sup>th</sup> time, filling became impossible the 14<sup>th</sup> time, and the operations were ended.

When the crown was sintered at  $1350^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ , it contracted 2.6% from the ceramic porous crown dimensions, no deformation or cracking was visible externally, and a satisfactory white dense body was obtained.

Incidentally, with no impregnation, when sintered at  $1350^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ , a contraction rate of 8.7% was exhibited, and [the crown] was still water absorbent.

When non-expanding gypsum was used and provisionally fit to the anchor tooth gypsum model obtained (regular non-expanding gypsum used), the impregnated ceramic crown matched perfectly. In the case of no impregnation, fitting was completely impossible. The impregnated ceramic crown was +0.10% with respect to the original dimensions, and the conformity was extremely good. When a 40 x 40 x 4 mm sheet material was used with manufacture under the same conditions, when impregnated, it demonstrated a flexural strength of  $45 \text{ kg/mm}^2$  and a toughness of  $\text{KIC} = 6.5 \text{ MN/m}^{3/2}$  (average of 5 points). When not impregnated, with a flexural strength of  $27 \text{ kg/mm}^2$  and  $\text{KIC} = 1.9 \text{ MN/m}^{3/2}$ , the significant effects using impregnation were recognized.

Incidentally, with a commercial mica polycrystalline glass ceramic, the flexural strength is around  $15 \text{ kg/mm}^2$  and  $\text{KIC} = 1.5 \text{ MN/m}^{3/2}$ , so compared with this, the ceramic crown of the present invention also has higher strength and higher toughness.

Here, the ceramic crown was additionally fired at  $1000^\circ\text{C}$  with a glassy build-up on the anchor tooth, a color coating for adjusting coloration was fired on ( $950^\circ\text{C}$ ), and the crown was fit onto the molar of the Japanese macaque using dental cement. The fit was satisfactory with no hindrance to the chewing function when chewing or damage seen.



**Effect of the invention**

- (1) It has high strength and high toughness.
- (2) Dimensional precision is high (contraction during sintering is deterred).
- (3) Aesthetic features are high.
- (4) It is inexpensive.

# EXHIBIT

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-198841

⑬ Int. Cl.<sup>1</sup>

A 61 C 5/10  
C 04 B 41/85

識別記号

庁内整理番号

B

7108-4C  
8821-4C

⑭ 公開 平成3年(1991)8月30日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 セラミック歯冠の製造法

⑯ 特 願 平1-341575

⑰ 出 願 平1(1989)12月27日

⑱ 発 明 者	竹 下	昌 章	佐賀県西松浦郡有田町1664番地 株式会社香蘭社内
⑱ 発 明 者	栗 田	澄 彦	佐賀県杵島郡山内町大字宮野91-26
⑱ 発 明 者	岩 石	裕 明	佐賀県西松浦郡有田町1664番地 株式会社香蘭社内
⑰ 出 願 人	株 式 会 社	香 蘭 社	佐賀県西松浦郡有田町1664番地

## 明 細 書

1. 発明の名称 セラミック歯冠の製造法

2. 特許請求の範囲

① 歯冠形状に形成したセラミック多孔体に加熱分解性の金属塩の溶液を含浸させ、加熱によって該多孔体の空隙を該金属塩の熱分解化合物で充填した後、該多孔体と該充填物を一体的に焼結緻密化させることを特徴とするセラミック歯冠の製造法。

② 上記多孔体を形成するセラミックがツルコニア、アルミナ、ムライト、シリカ、チタニアである請求項①に記載の製造法。

③ 上記加熱分解性金属塩がZr塩、Al塩、Y塩、Mg塩、Ca塩である請求項①に記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、天然歯様の外観を有するセラミック歯冠の製造法に係わるものである。

<従来の技術>

従来から歯冠材料としては、金属材料、樹脂材料が多用されてきたが、次のような問題がある。

即ち、金属製歯冠においては、金属色が著しく審美性を損

うため、歯冠が見えやすい前歯部に使用できない。また歯肉との親和性が悪く、歯肉の変色等の問題がある。

一方樹脂製歯冠の場合、耐磨耗性に劣り、また低強度のため、使用時の咬合圧によって破壊しやすい。さらに、口腔内での樹脂の経年劣化現象をおこしたり、樹脂歯冠製造時に添加する残存重合剤が、生体に対して悪影響を与える等の問題がある。

この改良として、金属製歯冠をコアとして、その上に陶材を焼付けた、いわゆる焼付ポーセリン、あるいはメタルボンドと呼ばれる歯冠が使用されるに至った。しかし、いまだ次の問題点が残されている。即ち、歯肉と接する部分では、金属コア上の陶材肉厚が薄く、金属色が歯肉を通して見やすく、審美性に欠け、また歯肉とのなじみが悪い欠点がある。

最近、審美性に関する社会意識の向上に伴い、上記問題をすべて解決する目的で、セラミック歯冠が開発、一部実用化されつつある。例えば、マイカ結晶化ガラスセラミック歯冠、アパタイト結晶化ガラスセラミック歯冠である。

しかしながら、上記ガラスセラミック歯冠には、強度、初性が低く、装着時、あるいは咬合瞬間で破壊しやすい欠点がある。さらに、これを克服するためには、歯の切除量が必然的に大きくなる等、適応症例が限定される欠点も有している。

これを改善するには、高強度、高靱性を有する多結晶セラミック歯冠が考えられたが、多結晶セラミック歯冠には、致命的欠点が存在する。即ち、多結晶セラミックは、一般に粉末原料を出発原料とし、射出成形、鋳込成形、加圧成形等で成形加工後、焼結する。この際、セラミック粉末の粒度分布、特性、焼結条件、製造法によっても異なるが、おおよそ原寸法から15~25%の縮収を生じる。

即ち、歯冠成形形状を支台歯から写し取った成形体を焼結させると、収縮を起こし、支台歯には装着不可能になる。

この改良法として、特開昭64-76848「セラミッククラウンの製造法」ではあらかじめ支台歯のサイズに近い多種類のセラミック歯冠を作っておき、支台歯に合わせて選択し、寸法上合わない部分をガラス質琺瑯焼付で合着させる手段が記載されているが、多種類のセラミッククラウンを用意すること自体、非常にコストが高くなり、また煩雑で、ガラス質琺瑯の工程がはいる等の問題があり、技工所で製造できる、高強度、高靱性を有する多結晶セラミック歯冠は開発されていない。

<発明が解決しようとする問題点>

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、焼成時の寸法収縮を抑え、しかも高強度、高靱性の材料特性の得られる多結晶セラミック歯冠の製造方法を提供することを目的とする。

する。

<問題点を解決するための手段>

本発明者は、上記問題点に関して鋭意研究を行った結果、次のような新しい知見を得た。

① 歯冠形状に形成したセラミック多孔体に加熱分解性の金属塩の溶液を含浸させ、加熱によって該多孔体の空隙を該金属塩の加熱分解化合物で充填した後、該多孔体と該充填物を一体的に焼結すると、寸法収縮のない緻密で高強度、高靱性の焼結体が得られること。

② 上記多孔体を形成するセラミックは、ジルコニア、アルミナ、ムライト、シリカが好ましいこと。

③ 上記加熱分解性の化合物は、Zr塩、Al塩、Y塩、Mg塩、Ca塩が好ましいこと。

以上の知見を得た。

本発明は、以上の知見に基づいてなされたものである。

<作 用>

本発明の最大の特徴は、セラミック多孔体への金属塩溶液の含浸および金属塩の加熱分解化合物の充填と、それによる焼結時の寸法収縮の抑止機構にある。

セラミック多孔体に金属塩の溶液含浸後、金属塩の加熱分解化合物の充填がなされない場合、焼結操作によって、セラミック多孔体は大きな収縮を生じる。

セラミック多孔体に金属塩の溶液の含浸後、金属塩の加熱分解化合物の充填がなされた場合、セラミック多孔体中の空隙が減少しているため、焼結による収縮は極端に小さくなる。

本発明のセラミック多孔体は、白色系色調を示すものが審美上好ましく、ジルコニア、ムライト、アルミナ、シリカがその代表的なものである。本発明の熱分解性金属塩には、熱分解後の色調が白色に近いものが好ましく、Zr塩、Al塩、Y塩、Mg塩、Ca塩、Sr塩等の酸化によって白色の酸化物に変化する金属の塩が適している。例えば、オキシ塩化ジルコニウム、炭酸ジルコニル、アンモン、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、酢酸ジルコニル、塩化アルミニウム、塩化イットリウムがその代表である。

セラミック多孔体の素材は、上記した単一組成の他に、2種以上のセラミックの複合組成、例えばジルコニアとムライト等の複合組成でもよい。

また熱分解性金属塩も単一金属のものだけに、複数の金属の塩の混ったものでもよい。

焼結に先立って、多孔体の気孔は、金属塩の加熱分解化合物で充填されることが必要であるが、このためには金属塩の含浸操作は、複数回繰り返される必要がある。

含浸回数を減らすためには、金属塩の濃度はできるだけ高くすることが好ましい。

溶液種の物性によっても異なるが、溶液濃度はおおよそ15~50%である。さらに含浸回数は5~15回程度が一応の目安であり、飽和充填度については、セラミック多孔体歯冠重量増加率を算出することで知ることができる。

加熱分解温度については、実用上低温が望ましく、金属塩によっても異なるが、400℃~1,000℃が一応の範囲である。

本発明のセラミック歯冠の全収縮率は、加熱分解性金属塩の溶液の含浸後、金属塩の熱分解性化合物の充填によって、2%まで減少可能であるが、セラミック多孔体中の空隙の一部が不連続孔として取り残されるため、ある程度で含浸による重量増加が止まる。セラミック多孔体の材粒形状、空隙率、濡れ性によって異なるが、理論密度の85%付近が飽和点のようである。

従って残りの収縮率2%分については、歯型採取から鋳型作製間の写し取り工程で、膨張性石膏、樹脂を用いることで補正可能である。

歯冠の作成については、鋳造用歯冠作成における、支台歯模型を採取し、ワックス築造まで同様の工程が使用可能で、その後鋳込成形、含浸、加熱分解、焼結、ガラス質琺瑯焼付け、色調調整カラー焼付けを経て装着となる。

## &lt;実施例&gt;

実施例によって本発明を詳細に説明する。

## 実施例1.

セラミック多孔体：ジルコニア ( $ZrO_2 - Y_2O_3$   
3mol%)

熱分解性金属塩：オキソ塩化ジルコニウム  
塩化イットリウム

日本猿の前歯を歯科用研削バーで全周にわたり、おおよそ1.5~1.7mm/m削除し、支台歯を形成した。次に、歯科用印象採取ラバーを支台歯へ圧着し、印象模型を作成、さらに膨張性石膏スラリーを印象へ流し込み固化させ、2.5%膨張させ、石膏支台歯模型を得た。

支台歯上に、ワックスを築盛し、ワックス冠を作成、支台歯からワックス冠を取り外した。なお、ワックス冠肉厚は、部位によって異なるが、おおよそ1.0~1.2mm/mであった。

ワックス冠の一端に同質ワックス製鑄込口を付け、崩壊性鑄型用無機粉末および無機バインダーを含むスラリー中に埋没、徐々に加熱しながら、500℃にて脱ワックスおよび崩壊性鑄型形成を行った。

セラミック多孔体歯冠作成用スラリー組成は次の通りである。

ジルコニア粉末： 100部  
H<sub>2</sub>O： 22.5  
ポリカルボン酸アンモニウム： 0.5  
メチルセルロース： 0.5

上記組成をボールミルにて16hr、湿式混合し、スラリーを作成、崩壊性鑄型へ加圧注入し、着肉成形を行い、鑄型を崩壊後、生成形体を取り出した。歯冠に付いている鑄込口を切断し、800℃×1hr、条件下、電気炉にて仮焼処理し、セラミック多孔体を得た。セラミック多孔体に割れ変形は認めず、良好な状態であった。

これとは別に、加熱分解により、 $ZrO_2 / Y_2O_3$  比=97/3mol% 相当になるようオキソ塩化ジルコニウムと塩化イットリウムを秤量し、蒸留水を加え、含浸用溶液を作成した。この溶液100gは、 $ZrO_2 - Y_2O_3$  35gが加熱分解後、焼結により生成することになる。

上記セラミック多孔体歯冠を含浸溶液中に浸漬し、減圧操作により、多孔体の空隙の空気を含浸液で完全置換すること、で、溶液を多孔体空隙に高効率で含浸した。この操作は、5分間で飽和重量に達した。

溶液からセラミック多孔体を取り出し、歯冠表面に付着している余剰液を素早く拭きとり、電気ヒーター上で600℃まで急速昇温(約3分)し、金属塩液の乾燥、加熱分解を行

い、セラミック多孔体の空隙に金属塩の加熱分解化合物を充填した。この含浸、加熱分解操作を繰り返し行ったところ、8回目ぐらいから加熱後の重量増加率が減少し、10回目で充填不可能となり、操作を終了した。

この歯冠を電気炉にて1,250℃×1hr、条件下で焼結させたところ、セラミック多孔体歯冠寸法から2.1%収縮し、外観上は変形割れもなく、良好な白色系緻密体を呈していた。

ちなみに、含浸を行わない場合、1,250℃×1hr、条件下で焼結した場合、収縮率9.8%を示し、いまだ吸水性を有していた。

支台歯石膏模型(石膏は通常の無膨張使用)に仮装着したところ、含浸したセラミック歯冠は完全に一致、含浸なしの場合、全く装着不可能であった。含浸したセラミック歯冠は原寸法に対し、+0.40%であり、極めて適合性が良く、また40×40×4mm板材を用い、同一条件下で製造した場合、含浸したものは曲げ強度60.8kg/mm<sup>2</sup>、靱性KIC=6.7MN/m<sup>3/2</sup>(5点平均)を示し、含浸しないものは曲げ強度15kg/mm<sup>2</sup>、KIC=2.2MN/m<sup>3/2</sup>と含浸法による大きな効果が認められた。

ちなみに、市販のマイカ結晶化ガラスセラミックでは、曲げ強度15kg/mm<sup>2</sup>、KIC=1.5MN/m<sup>3/2</sup>前後で

あることから、これと比較しても本発明のセラミック歯冠は、高強度、高靱性を有するものであった。

なお、さらにセラミック歯冠を支台歯上でガラス質築盛、1,000℃で焼付け、色調調整用カラーコーティング焼付け(950℃)し、歯科用セメントにて日本猿前歯に装着させた。装着時、咬合下での咬合機能障害、破壊は認めず、良好な状態であった。

## 実施例2.

セラミック多孔体：アルミナ

熱分解性金属塩：硝酸ジルコニル  
塩化カルシウム

日本猿の臼歯を歯科用研削バーで全周にわたり、おおよそ1.5~1.8mm/m削除し、支台歯を形成した。次に、歯科用印象採取ラバーを支台歯へ圧着し、印象模型を作成、さらに膨張性石膏スラリーを印象へ流し込み固化させ、支台歯寸法に対し2.5%膨張させた石膏支台歯模型を得た。

支台歯上に、ワックスを築盛し、ワックス冠を作成、支台歯からワックス冠を取り外した。なお、ワックス冠肉厚は、部位によって異なるが、おおよそ1.0~1.2mm/mであった。

ワックス冠の一端に同質ワックス製鑄込口を付け、崩壊性鑄型用無機粉末および無機バインダーを含むスラリー中に埋

後、徐々に加熱しながら、500℃にて脱ワックスおよび崩壊性鋳型形成を行った。

セラミック多孔体歯冠作成用スラリー組成は次の通りである。

アルミナ (平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ ) :	100部
H <sub>2</sub> O :	20.5
ポリカルボン酸アンモニウム :	0.5
アクリル系バインダー :	1.0

上記組成をボールミルにて16hr、湿式混合し、スラリーを作成、崩壊性鋳型へ加圧注入し、着肉成形を行い、鋳型を崩壊後、生成形体を取り出した。歯冠に付いている鋳込口を切断し、800℃×1hr、条件下、電気炉にて仮焼処理し、セラミック多孔体を得た。セラミック多孔体に割れ変形は認めず、良好な状態であった。

これとは別に、加熱分解により、ZrO<sub>2</sub>/CaO比=97/3mol相当になるよう硝酸ジルコニルと塩化カルシウムを秤量し、蒸留水を加え、含浸用溶液を作成した。この溶液100gは、ZrO<sub>2</sub>-CaO25gが加熱分解後、焼結により生成することになる。

上記セラミック多孔体歯冠を含浸溶液中に浸漬し、減圧操作により、多孔体の空隙の空気を含浸液で完全置換すること、溶液を多孔体空隙に高効率で含浸した。この操作は、5

分間で飽和状態に達した。

溶液からセラミック多孔体を取り出し、歯冠表面に付着している余剰液を素早く拭きとり、電気ヒーター上で650℃まで急速昇温(約3分)し、金属塩液の乾燥、加熱分解を行い、セラミック多孔体の空隙に金属塩の加熱分解化合物を充填した。この含浸、加熱分解操作を繰り返し行ったところ、10回目ぐらいから加熱後の重量増加率が減少し、14回目で充填不可能となり、操作を終了した。

この歯冠を電気炉にて1,350℃×1hr、条件下で焼結させたところ、セラミック多孔体歯冠寸法から2.6%収縮し、外観上は変形割れもなく、良好な白色系緻密体を呈していた。

ちなみに、含浸を行わない場合、1,350℃×1hr、条件下で焼結した場合、収縮率8.7%を示し、いまだ吸水性を有していた。

新たに無膨張石膏を用い、採取した支台歯石膏模型(石膏は通常の無膨張使用)に仮装着したところ、含浸したセラミック歯冠は完全に一致、含浸なしの場合、全く装着不可能であった。含浸したセラミック歯冠は上記支台歯石膏模型寸法に対し、+0.10%であり、極めて適合性が良く、また40×40×4mm板材を用い、同一条件下で製造した場合、含浸したものは曲げ強度45kg/mm<sup>2</sup>、靱性KIC=

6.5/m<sup>3/2</sup>(5点平均)を示し、含浸しないものは、曲げ強度27kg/mm<sup>2</sup>、靱性KIC=1.9MN/m<sup>3/2</sup>と含浸法による大きな効果が認められた。

ちなみに、市販のマイカ結晶化ガラスセラミックでは、曲げ強度15kg/mm<sup>2</sup>、KIC=1.5MN/m<sup>3/2</sup>前後であることから、これと比較しても本発明のセラミック歯冠は、高強度、高靱性を有するものであった。

なお、さらにセラミック歯冠を支台歯上でガラス質琺瑯、1,000℃で焼付け、色調整用カラーコーティング焼付け(950℃)し、歯科用セメントにて日本猿白歯に装着させた。装着時、咬合下での咬合機能障害、破損は認めず、良好な状態であった。

#### <発明の効果>

- (1) 高強度、高靱性である。
- (2) 寸法精度が高い(焼結時の収縮が抑止される)。
- (3) 審美性が高い。
- (4) 安価である。

特許出願人 株式会社 香 園 社